

SÉRIE A, N° 44.

N° D'ORDRE :

47

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

H. B. NORTH, Ph. G., M. A.

INSTRUCTOR IN CHEMISTRY
UNIVERSITY OF WISCONSIN

1^{re} THÈSE. — ACTION DE L'EAU SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM.

3^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *22* Juin 1909 devant la Commission d'examen

MM. LE CHATELIER

URBAIN

LEDUC

Président.

{ Examinateurs.

PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, Rue Victor Cousin, 11

1909



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 41.

N° D'ORDRE :

47

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

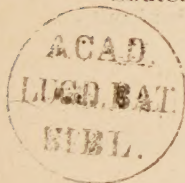
H. B. NORTH, PH. G., M. A.

INSTRUCTOR IN CHEMISTRY
UNIVERSITY OF WISCONSIN

1^{re} THÈSE. — ACTION DE L'EAU SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Juin 1909 devant la Commission d'examen



MM. LE CHATELIER . . . *Président.*
URBAIN. } *Examineurs.*
LEDUC. }

PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, Rue Victor Cousin, 11

1909

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire.... G. DARBOUX. — Géométrie supérieure

Profess honoraires.. } L TROOST.
Ch WOLF
J. RIBAN.

	LIPPMANN	Physique
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ	Phys.mathém. et calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathém. et mécan. céleste.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
<i>Professeurs</i>	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique — —
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG	Géologie.
	TANNERY	Calcul différentiel et calcul intégral.
	RAFFY	Application de l'analyse à la géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	G. BERTRAND.. ..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie
	N.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et calcul intégral
<i>Professeurs-adjoints</i> ..	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL	Minéralogie.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL	Théorie des fonctions.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.

Secrétaire A. GUILLET.

A MA MÈRE

A MONSIEUR H. LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de très respectueuse gratitude.

PREMIÈRE THÈSE

ACTION DE L'EAU

SUR

LES ALUMINATES DE CALCIUM

INTRODUCTION

Les études sur la décomposition par l'eau des sels neutres ou basiques sont déjà très nombreuses. Elles ont conduit à des conséquences pleinement conformes à la règle des phases de Gibbs. Ces premières recherches étaient relativement simples, la réaction chimique donnant lieu au phénomène d'équilibre ne prêtait à aucune ambiguïté. Il suffisait dans chaque cas de s'assurer que l'équilibre était bien atteint et de faire alors l'analyse de la dissolution.

Je me suis proposé d'aborder un cas plus complexe dans lequel les réactions en jeu présentaient une certaine indétermination ou du moins ne pouvaient être prévues *a priori* en toute certitude : celui de la décomposition par l'eau des aluminates de calcium. Il existe au moins trois de ces aluminates différents, tant à l'état anhydre qu'à l'état hydraté. Leur transformation

réciproque en présence de l'eau est une éventualité à prévoir; on ignore *a priori* la formule du composé qui subsistera définitivement.

J'ai rencontré dans ces recherches des difficultés expérimentales plus grandes encore que je ne le soupçonnais et je n'ai pu remplir jusqu'au bout le programme tracé au début. Le temps nécessaire pour l'établissement complet de l'équilibre est infiniment plus long qu'on ne l'avait supposé. On est obligé, pour opérer sur des matières bien définies, de partir des composés anhydres. Leur hydratation est difficilement complète, même dans le cas de poudre très fine, par suite de la formation autour de chaque grain d'une enveloppe du sel hydraté qui protège, momentanément du moins, le noyau central contre l'action ultérieure de l'eau. D'autre part, la première action de l'eau sur le sel anhydre donne des solutions parfois très fortement sursaturées et il est très difficile d'avoir la certitude que l'on travaille bien sur une matière complètement hydratée. Enfin l'établissement final de l'équilibre de décomposition par l'eau est long à obtenir en raison de la faible solubilité des corps en présence; quelques expériences ont dû être prolongées plusieurs mois, il est difficile dans ces conditions de reprendre une série d'expériences accidentellement manquées.

Si je n'ai pas réussi à traiter dans son ensemble le problème que je m'étais proposé, je crois cependant

être arrivé à un résultat nouveau et intéressant, à montrer que par l'action décomposante de l'eau, les aluminates hydratés reviennent progressivement vers le composé moyen $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO Aq.}$, l'excès de chaux des aluminates plus basiques s'éliminant par dissolution, l'excès d'alumine des composés moins basiques se séparant par précipitation.

HISTORIQUE

Les études faites jusqu'ici sur les aluminates de calcium avaient été poursuivies à un point de vue exclusivement pratique, dans le but de définir le rôle joué par ces composés dans la prise et le durcissement des ciments, puis dans leur décomposition finale.

La décomposition du ciment de Portland causée par l'action de l'eau, soit de l'eau douce ou de l'eau de mer, est une question dont l'importance est depuis longtemps reconnue et appréciée. De plus, c'est une question au sujet de laquelle on n'a pas épuisé les recherches. Cependant, un travail considérable a été fait par M. Candlot (§ Ciments et chaux hydrauliques, p. 243) sur l'effet causé par le chlorure de calcium et le sulfate de calcium sur la prise et le durcissement des mortiers. Ce travail pourrait être appelé une étude de l'action de l'eau contenant ces sels, sur le ciment anhydre, car cette question constitue en fait une portion considérable du travail.

M. Candlot a fait plusieurs expériences en agitant une portion de ciment avec dix fois son poids d'eau et

déterminant de temps en temps la quantité d'alumine et de chaux dissous. Il a trouvé que le ciment se prend beaucoup plus lentement dans une solution diluée de chlorure de calcium que dans l'eau pure. Avec une solution de sulfate de calcium, le retard de la prise est proportionné à la quantité de sel de la solution.

Il a aussi trouvé que la chaux agitée dans une solution très forte de chlorure de calcium se dissout beaucoup plus lentement. De même l'aluminate de calcium se prend plus lentement quand il est traité avec une telle solution, qu'avec l'eau pure, tandis que, d'autre part, le silicate de calcium semble ne pas en être affecté. Les ciments dont la prise est la plus retardée par la présence du chlorure de calcium, sont ceux qui contiennent l'aluminate de calcium en plus grande proportion.

Une étude de l'action de l'eau sur le ciment, concernant soit la prise, soit la décomposition du mortier hydraté est, par conséquent, une question très intéressante au point de vue pratique. Cependant, une étude de cette nature n'est pas concluante quant aux sources réelles de la décomposition, car le ciment, comme nous le savons fort bien, n'est pas un simple composé chimique, mais un mélange d'au moins deux, et plus probablement de plusieurs composés distincts : les silicates et àluminates de calcium. C'est pourquoi l'auteur estime qu'une étude séparée

de ces constituants, faite au point de vue scientifique, présenterait plus d'intérêt. Evidemment M. Candlot professait aussi cette idée car, ainsi qu'il est dit ci-dessus, il a fait plusieurs expériences séparées avec de la chaux, de l'aluminate de calcium et un ciment strictement siliceux.

Dans la recherche présente, l'auteur n'a envisagé qu'une phase de la question ; il s'est efforcé de faire une étude détaillée de la façon dont se comportent les divers aluminates de calcium en présence de l'eau pure.

Jusqu'à ce jour, très peu d'efforts ont été faits dans cette direction. Dans le remarquable travail de M. Candlot, mentionné plus haut, il paraît qu'une seule expérience de cette nature a été faite, savoir, avec $2\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}$. Et comme ceci présente un intérêt considérable, les résultats obtenus en sont indiqués ci-dessous :

$2\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}$ et l'eau.

Dosages	Grammes par litre	
	CaO	Al^2O^3
1	0,649	0,850
2	0,649	0,980
3	0,324	0,300
4	0,309	0,230
5	0,395	0,220
6	0,366	0,240
7	0,366	0,240
8	0,340	0,190
9	0,278	0,260
10	0,334	0,240

Ces chiffres montrent qu'une partie considérable de la matière est dissoute instantanément, et qu'après la première détermination, la teneur en chaux et en alumine diminue. Il est à noter qu'une différence notable dans le rapport entre la chaux et l'alumine se manifeste pendant l'expérience au sujet de laquelle nous reviendrons un peu plus loin.

Un certain travail sur l'aluminate de calcium a été fait par M. Landrin (§ Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, 2^e suppl., 2^e part., p. 848). Il a agité 1 gramme de fine poudre $\text{Al}^3\text{O}^3.\text{CaO}$ dans 500 cc. d'eau et déterminé la quantité de chaux et d'alumine dissoute. Les résultats sont comme suit :

	Grammes de matière soluble		
CaO . . .	0,256	0,248	0,243
Al^3O^3 . . .	0,216	0,206	0,440

Malheureusement il n'a rien été trouvé de plus, concernant le travail de M. Landrin, car il n'y est fait aucune référence dans le *Dictionnaire*, et quoi que ce soit n'a été découvert ailleurs.

Après de patientes recherches, l'auteur n'est arrivé à mettre la main sur aucun autre précédent ouvrage sur le même sujet, excepté le travail déjà connu de lui et fait par M. Le Chatelier (§ Recherches sur la constitution des mortiers hydrauliques, 1904, p. 55) ; ce travail a une portée plus directe sur les présentes recherches.

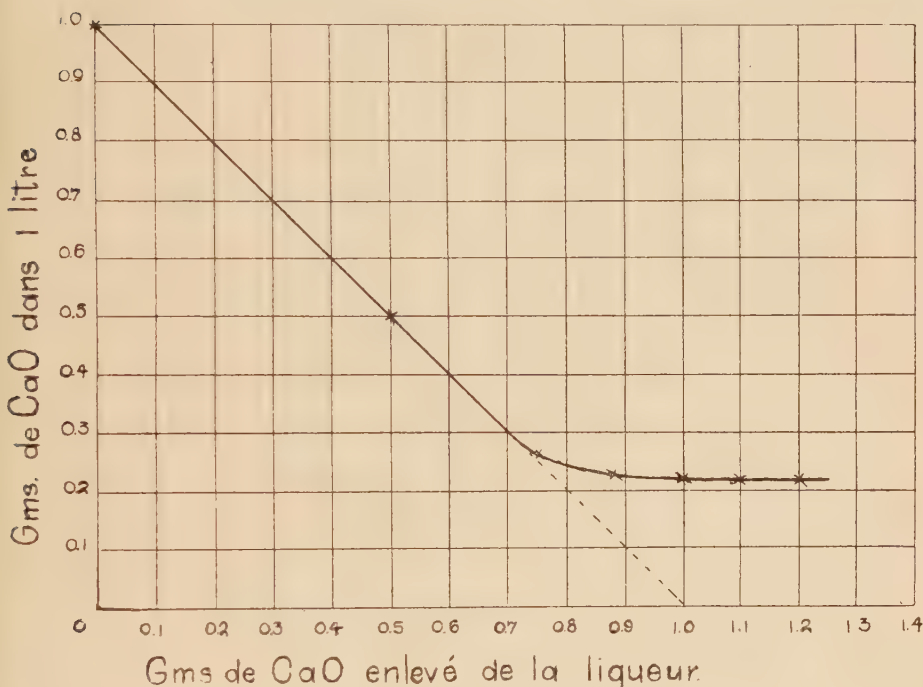
Les résultats obtenus par M. Le Chatelier dans une expérience avec $2\text{Al}^2\text{O}^3$. 3CaO furent les suivants :

Gms. $2\text{Al}^2\text{O}^3$. 3CaO dans 1 litre d'eau	Matières dissoutes après 10 minutes d'agitation	
—	—	—
1	0,39	0,19
10	0,24	0,21

Une autre expérience plus intéressante avec l'aluminate Al^2O^3 . 3CaO a été faite d'une manière très différente. Le composé de poudre fine fut traité avec un litre d'eau contenant juste 1 gramme de chaux en solution. De temps en temps une portion déterminée du liquide était séparée et la teneur en chaux exactement définie chaque fois. La portion exacte extraite de la solution était remplacée par un égal volume d'eau pure. De cette manière, la quantité totale de chaux prise à part était connue ainsi que la quantité restant dans la solution. Les résultats sont les suivants :

Poids total de chaux enlevé de la liqueur	Poids de chaux contenu dans 1 litre
—	—
0,00	1,00
0,50	0,50
0,75	0,26
0,88	0,230
1,01	0,220
1,12	0,225
1,23	0,225

Ces résultats apparaissent même plus clairement quand ils sont exprimés sous forme de courbe.



Il ressort très clairement qu'après peu de temps, on trouve un chiffre constant par rapport à la décomposition du ciment.

Les recherches sur les aluminates de calcium seront classées en trois chapitres distincts.

Chapitre premier. — Action de l'eau sur les aluminates anhydres.

Chapitre II. — Action de l'eau sur les aluminates hydratés.

Chapitre III. — Effets des fréquents changements d'eau.

Conclusions. — Conséquences déduites des résultats expérimentaux.

Au cours de ce travail, toutes les déterminations de chaux et d'alumine ont été faites volumétriquement. Il aurait peut-être été un peu plus exact de peser l'alumine, mais les dosages à effectuer étaient tellement nombreux, que la nécessité de précipiter l'alumine, opération toujours délicate, aurait trop retardé la marche des expériences.

On a procédé pour les dosages de la façon suivante : on ajoute au volume de dissolution employé deux gouttes de phénolphthaléine et la chaux est titrée directement au moyen d'une solution décimale d'acide chlorhydrique. Après neutralisation de la chaux, on ajoute un volume connu de la même liqueur acide, en général 20 cm³, puis quelques gouttes d'hélianthine. Le flacon bouché est conservé ainsi pendant 30 minutes, après lesquelles, l'excès d'acide resté libre est dosé au moyen d'une solution décimale d'hydrate de baryum.

Pour se rendre compte de l'exactitude des méthodes employées, deux séries d'expériences ont été faites.

Dans la première série, on employa une solution contenant seulement la chaux et l'alumine. Six échan-

tillons de 100 centimètres cubes chaque furent mesurés à l'aide d'une pipette. Trois de ces derniers furent déterminés volumétriquement, aussi bien la chaux que l'alumine, par la méthode mentionnée antérieurement. Après que les déterminations volumétriques furent faites, l'alumine fut déterminée gravimétriquement.

D'autre part, les trois autres échantillons de la solution furent déterminés gravimétriquement. La table montre les résultats :

Echantillon	Volumétrique				Gravimétrique	
	N/10 CaO	HCl Al ₂ O ₃	CaO gms.	Al ₂ O ₃	CaO gms.	Al ₂ O ₃
1	7,3 cc.	8,6 cc.	0,02044	0,01462	»	0,0159
2	7,35	8,75	0,02058	0,01479	»	0,0159
3	6,35	8,65	0,02058	0,01470	»	0,0151
4	»	»	»	»	0,0206	0,0155
5	»	»	»	»	0,0205	0,0160
6	»	»	»	»	0,0209	0,0156
	Moyenne		0,02505	0,01477	0,0207	0,0156

D'après ces résultats la méthode volumétrique employée pour le dosage de la chaux est rigoureusement exacte, tandis que pour l'alumine elle donne lieu à quelques petits écarts, 10 o/o environ.

Pour la seconde série d'expériences on employa le chlorure d'aluminium anhydre. Il était préparé en chauffant de l'aluminium pur dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Le produit sublimé était condensé dans un long tube de verre, présentant un grand

nombre de bulbes. Le chlorure d'aluminium pur et sec contenu dans trois des bulbes fut analysé.

Le contenu de chaque bulbe était dissous dans une quantité d'eau pour compléter à 250 centimètres cubes; 50 ou 100 centimètres cubes de cette solution ont été employés pour chaque détermination. L'eau de chaux était ajoutée à la solution jusqu'à ce que l'alumine fût complètement précipitée. L'alumine a été déterminée de la manière indiquée. Les résultats obtenus sont les suivants :

Premier bulbe

Contenant 0 gr. 7733 AlCl_3 , équivalent à 0 gr. 2954 Al_2O_3 .

Solution diluée à 250 centimètres cubes.

50 centimètres cubes ont été employés pour chaque dosage.

Dosage	Trouvé	Théorique
1	0,05780	0,05908
2	0,05814	0,05908
Moyenne	0,05797	0,05908

Second bulbe

Contenant 0 gr. 2817 AlCl_3 , équivalent à 0 gr. 1076 Al_2O_3 .

Solution diluée à 250 centimètres cubes.

50 centimètres cubes ont été employés pour chaque dosage.

Dosage	Trouvé	Théorique
1	0,02108	0,02152
2	0,02091	»
3	0,02125	»
Moyenne	0,02107	»

Troisième bulbe

Contenant 0 gr. 0875 AlCl_3 , équivalent à 0 gr. 0344 Al_2O_3 .

Solution diluée à 250 centimètres cubes.

100 centimètres cubes ont été employés pour chaque dosage.

Dosage	Trouvé	Théorique
1	0,0128	0,0134

Dans ces expériences l'erreur est comparativement petite, toujours environ 1 milligramme. Comme on l'a déjà décrit, tous les dosages dans le présent travail ont été faits avec 50 centimètres cubes et les résultats sont exprimés en grammes par litre, par conséquent une erreur d'un milligramme dans l'analyse serait de 0 gr. 02 par litre. Pour cette raison l'auteur a exprimé les nombres seulement par deux chiffres décimaux.

D'après les résultats des analyses précédentes, l'auteur considère comme exacts les nombres donnés au cours de ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de la matière

En commençant ce travail, la première question qui se présenta à l'auteur fut de savoir quelle était la composition exacte des composés à étudier. Malheureusement, il est difficile de répondre positivement à cette question, d'autant plus que notre connaissance actuelle des aluminates de calcium est quelque peu confuse.

Il est vrai que ces composés ont été étudiés par plusieurs chimistes distingués, mais la méthode ordinairement employée, la calcination à une haute température, prête toujours à la critique concernant l'homogénéité des produits.

Les aluminates de calcium communément décrits dans les ouvrages de chimie, et les noms de leurs auteurs figurent ci-après :

$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$	Ebelmen (1) (<i>An. Ch. Ph.</i> (3), 22, 227, 1847).
	Pelouze (2) (<i>An. Ch. Ph.</i> (3), 33, 13, 1851).
	Deville (3) (<i>An. Ch. Ph.</i> (3), 46, 196, 1856).
	Fremy (4) (<i>An. Ch. Ph.</i> (4), 7, 69, 1866).
	Dufau (5) (<i>C. R.</i> , 131, 541, 1900).
$2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}$	Tissier (6) (<i>C. R.</i> , 48. 627, 1859).
$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}$	Fremy (4).
$\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}$	Tissier (6).
	Fremy (4).
	Lœwig (7) (<i>Chem. Centr. Bl.</i> , 288, 1878).
	Allan et Rogers (8) (<i>An. Ch. Jour.</i> , 34, 304, 1900).

Il ne pourrait exister qu'un très léger doute au sujet du premier de ces aluminates de calcium, car il a été souvent préparé, à la fois par précipitation et par fusion. De plus, il est tout à fait admissible qu'un tel composé fut possible, car sa formule correspond à celle des spinels, une classe de composés qui sont connus depuis longtemps et qui existent dans la nature comme les minéraux : spinel, chromite, magnétite, franklinite, etc.

Eblemen, Deville et Fremy ont tous préparé l'alu-

minate mono-basique de calcium en chauffant fortement l'alumine et la chaux ou la craie. Pelouze l'a préparé par précipitation, employant à cet effet des solutions d'aluminate de potassium et de chlorure de calcium. Un produit très pur a aussi été obtenu par Dufau, en fondant les constituants dans le four électrique.

De même l'aluminate tri-basique de calcium est sans doute un vrai composé chimique. Selon Fremy (4) il fut probablement reconnu d'abord comme un constituant du ciment par MM. Rivot et Chatenay. Fremy prépara le composé en calcinant à une haute température, tandis que Tissier (6) et Lœwig (7) employèrent des méthodes de précipitation. Allan et Roggers ont décrit sa formation ainsi que celle du composé bi-basique, par l'action de l'aluminium métallique sur l'eau saturée de chaux.

Toutes ces méthodes sont sujettes à quelque critique et les produits obtenus ont pu être plus ou moins impurs. Néanmoins l'aluminate tri-basique de calcium est communément considéré comme un composé chimique défini, et depuis longtemps regardé comme un des constituants du ciment de Portland. En outre, des épreuves pratiques ont été faites avec le composé, et il a été reconnu comme produisant des briquettes dures et fortes, ce qui n'aurait pas été le cas si une proportion considérable de chaux libre y avait été mélangée.

M. Fremy a essayé de préparer des aluminates plus basiques, mais les produits obtenus ont toujours paru contenir de la chaux non combinée. M. Dufau s'est efforcé de préparer les composés bi et tri-basiques de calcium de la même manière qu'il avait fait l'aluminate mono-basique. Cela ne lui fut pas possible, d'autant plus que le creuset fut fortement attaqué, avec formation des carbures.

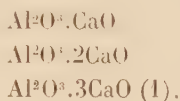
Il semble exister plus de doute au sujet des deux autres aluminates mentionnés plus haut : $2\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}$ et $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}$. Dans les deux, le rapport de chaux et d'alumine est simple, mais il est un peu douteux qu'ils soient tous deux des composés définis. Le premier fut d'abord décrit par Tissier (6) qui prétendit qu'il est formé quand l'aluminate tri-basique de calcium précipité est traité avec une solution bouillante d'acide borique. L'aluminate bi-basique de calcium fut un des composés préparés par Fremy en calcinant à une haute température divers mélanges de chaux et d'alumine.

Ces deux composés sont plus ou moins reconnus comme des aluminates définis et tous deux ont été employés dans les recherches de M. Le Chatelier et de M. Candlot (voir introduction, pages 5 et 7). Il est néanmoins extrêmement douteux que tous deux soient de vrais composés chimiques, et dans ce cas, il est difficile de dire quelle est la formule exacte.

L'auteur a choisi le composé bi-basique pour

son ouvrage, le considérant comme le plus probable. Il est tout à fait admissible que le vrai composé est celui dans lequel le rapport entre les constituants est le plus simple ; ce principe a toujours été reconnu et accepté par les chimistes depuis le temps où Berthollet professait.

C'est pourquoi la dissertation suivante est une étude des trois aluminates exprimés par les formules suivantes :



(1) Depuis que la partie expérimentale de ce travail a été complétée, le « Geophysical Laboratory of the Carnegie Institute of Washington » a publié un rapport d'une très complète investigation sur les composés anhydres de chaux et d'alumine. Tous les mélanges possibles furent préparés et en même temps soumis à un examen thermique et à un examen microscopique successifs. L'existence de trois maxima définis avec eutectiques correspondants fut établie :



En considération des méthodes employées par l'« Institute », il ne peut s'élever aucun doute sur la véracité des résultats.

Deux des trois aluminates employés par l'auteur dans la recherche suivante sont alors des composés définis. Le composé intermédiaire, $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}$, n'est pas défini. Pourtant, la valeur du travail suivant n'est pas le moins du monde diminuée pour cette raison, car on remarquera que les rapports entre la chaux et l'alumine dans les deux composés, $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}$ et

Ces trois aluminates furent préparés en fondant ensemble des quantités soigneusement pesées d'alumine pur et de carbonate de calcium. Avant la fusion, le mélange avait été calciné à environ 700° dans un grand creuset de carbone ; car il était à craindre que s'il avait été tout d'un coup soumis à la haute température exigée pour la fusion, l'évolution de l'acide carbonique aurait été trop violente, et de là il en serait résulté une perte considérable de matière. Le mélange calciné fut entièrement réduit en poudre et agité dans un mortier de verre, après quoi il fut fondu dans un creuset de carbone.

La fusion des mélanges présenta d'abord des difficultés considérables, mais l'emploi d'un four Méker donna enfin la chaleur nécessaire. Naturellement, le four électrique aurait pu être employé, mais à une température si haute, qu'on pouvait craindre la formation des carbures de calcium et d'aluminium. La température maximum du four Méker est supposée atteindre 1.800° , mais ce chiffre ne fut probablement jamais atteint par l'auteur, d'autant plus que la pression du gaz dans le laboratoire n'est pas grande. L'auteur considère que les aluminates se sont fondus à environ 1.700° (1).

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$, se rapprochent extrêmement ; de ce fait, les conclusions tirées par l'auteur serviront aussi bien pour l'un que pour l'autre.

(1) Le rapport de la « Carnegie Institute » constate que les

A cette température de 1.700° , il n'y a probablement pas de décomposition due à la réduction, car il a été démontré par M. Moissan et par M. H. Kahn (§ Thèse Université de Paris, 1907) qu'aucun carbure de calcium ne se forme au point ou au-dessous du point de fusion du platine, 1.775° . Le carbure d'aluminium se forme seulement dans le four électrique.

Les aluminates étaient tous des masses très dures. Si on concasse un de ces culots de l'aluminate monobasique de calcium, on constate une apparence vitreuse d'une couleur verdâtre; l'aluminate bi-basique apparut aussi vitreux, mais d'une couleur plus jaunâtre, et l'aluminate tri basique était plus approchant du blanc ou d'un blanc grisâtre.

Une portion de chaque culot fut conservée intacte pour servir à un examen microscopique. Le reste de chacun fut finalement réduit en poudre et passé à travers un linge fin.

Les composés en poudre furent soigneusement gardés dans des flacons hermétiquement bouchés.

Trois culots d'aluminate tri-basique furent formés, l'un d'eux, le numéro 3, ne fut pas entièrement fondu, mais devint très compact et très dur. Cepen-

aluminates mono- et tri-basiques de calcium fondent à une température supérieure à 1.600° , mais ce composé intermédiaire fond à une température beaucoup plus basse : elle peut être mesurée facilement avec le couple thermo-électrique de M. Le Chatelier.

dant, une portion de ce culot, après un temps assez long, fut trouvé réduit en poudre ; de là, il était à supposer qu'il avait contenu de la chaux libre. Les résultats qui avaient été obtenus d'expériences faites avec ce composé furent par conséquent rejetés et ne paraissent pas dans les pages suivantes.

Afin d'être certain que des aluminates, préparés comme il est dit ci-dessus, avaient la composition désirée, les composés en poudre furent soigneusement échantillonnés et analysés. L'alumine fut précipitée deux fois ; le calcium fut pesé comme oxyde de calcium. Les résultats obtenus sont indiqués à la table I.

TABLE I
Analyses de la matière

	Trouvé		Théorique	
	CaO	Al ² O ³	CaO	Al ² O ³
Al ² O ³ .CaO	35,2 0/0	64,4 0/0	35,44 0/0	64,56 0/0
Al ² O ³ .2CaO	52,6	47,6	52,34	47,66
Al ² O ³ .3CaO, n° 1.	62,3	37,4	62,22	37,78
— n° 2.	62,7	37,7	»	»
— n° 3.	62,1	37,9	»	»

Les résultats montrent la composition telle qu'elle peut être désirée et les différences sont entièrement attribuées aux inévitables petites erreurs possibles d'expérimentation.

Les composés en poudre étaient de couleur blanche

ou blanc grisâtre. Rien de défini ne fut obtenu dans les épreuves en vue de reconnaître la présence du fer, car les réactifs du laboratoire eux-mêmes contenaient une trace de cette substance. Ces composés étaient entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique, ce qui prouve d'une manière concluante que tout l'alumine était dans un état de combinaison. De plus, quand ils étaient dissous dans l'acide, aucun gaz ne se dégageait; de là absence de tout carbure.

A l'exception de l'aluminate tri-basique de calcium n° 3, les composés furent supposés ne pas contenir de chaux libre, car les parties des culots réservées ne montrèrent aucune tendance à se désagréger ou à se trouver à la longue incrustées de poudre blanche.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'EAU SUR LES ALUMINATES ANHYDRES

L'action de l'eau sur les aluminates anhydres était la première question à considérer, car il était à penser que cette étude ne montrerait pas seulement les décompositions possibles, mais encore jetterait une lumière considérable sur le phénomène accompagnant l'hydratation des composés.

La manière de procéder était bien simple. Environ 10 grammes de fine poudre d'aluminate, 2 litres d'eau et une poignée de perles de verre étaient introduits dans une bouteille de la contenance de 3 litres, bien bouchée et agitée. L'eau et les perles étaient introduites d'abord dans la bouteille, puis, à un moment donné, le ciment était ajouté, la bouteille rapidement bouchée et vigoureusement secouée jusqu'à ce qu'il fût jugé opportun de faire la première analyse. Alors on cessa d'agiter la bouteille pendant une minute pour laisser le ciment déposer au fond de la

bouteille. Une partie du liquide surnageant fut enlevée au moyen d'une pipette et rapidement filtrée dans un petit flacon. 50 centimètres cubes de ce filtrage furent alors mesurés avec une pipette et le dosage de la chaux et de l'alumine effectué par titrage, ainsi qu'il est décrit précédemment.

Après que l'échantillon eût été enlevé, la bouteille fut bouchée et placée dans un agitateur rotatif où elle fut laissée jusqu'au moment de la prochaine analyse. Pendant les huit ou dix premiers jours, la bouteille fut agitée continuellement du matin au soir, mais pas pendant la nuit.



L'expérience faite avec l'aluminate mono-basique de calcium a été d'un vif intérêt. D'abord on a fait une tentative en vue de conduire les expériences sans l'aide de perles, tentative qui a abouti à un échec, d'autant plus que lorsque le ciment fut ajouté, il forma immédiatement une masse compacte qui adhéra aux parois de la bouteille avec une grande ténacité. Les perles cependant remédièrent à cet inconvénient. Les résultats obtenus figurent à la table II ci-dessous :

TABLE II
 $\text{Al}^2\text{O}^3.\text{CaO}$ et l'eau.

Dosages	Durée en			Grammes par litre		Temp. — degrés 17,5
	jours	heures	minutes	CaO	Al^2O^3	
1			5	0,21	0,20	18,0
2			15	0,38	0,33	18,0
3			35	0,48	0,47	18,0
4		1		0,60	0,62	18,0
5		1	30	0,70	0,75	18,3
6		2			0,87	18,5
7		4	05	0,87	1,38	19,0
8		6	30	1,01	1,62	19,0
9		7	30	1,05	1,70	19,5
10		9		0,67	1,01	19,5
11	1			0,40	0,37	17,5
12	2			0,38	0,29	17,5
13	3			0,39	0,22	17,5
14	7			0,40	0,22	20,5
15	10			0,40	0,22	21,5
16	89			0,41	0,16	17,0
17	123			0,43	0,18	19,0
18	176			0,43	0,18	20,0

Durant les sept premières heures, le ciment ne changea pas en apparence, mais quand il cessa d'être agité, il déposa rapidement en formant une couche d'une couleur grisâtre plus mince que la couche de

perles. Après neuf heures, cependant, la matière présentait une apparence tout à fait différente. Elle apparut comme un floconneux, presque gélatineux, précipité qui déposa lentement, formant une couche environ deux fois plus épaisse que celle de la couche de perles. Cela était naturellement un précipité, car, en consultant la table ci-dessus, on verra que durant le temps qui intervient entre les dosages 10 et 11 (1 h. 30 m.), 0 gr. 8 de chaux et 1 gr. 4 d'alumine se sont séparés de la solution totale.

Les résultats de cette expérience seront probablement plus clairs exprimés sous forme d'une courbe (fig. 1). Il se produit une très rapide solution suivie d'une précipitation presque aussi rapide.

Après trois jours un chiffre constant semble avoir été obtenu ; les légères variations relatées ci-après étant probablement dues entièrement à une erreur expérimentale qui fut plus ou moins influencée par les légères fluctuations de la température.

Ces résultats semblent montrer qu'au bout d'une heure ou deux, une décomposition comparativement faible eut lieu jusqu'à ce que trois jours environ se fussent écoulés. Les chiffres pour le calcium augmentèrent alors graduellement, tandis que ceux pour l'alumine continuèrent à montrer une tendance à diminuer.

L'auteur considère que pendant l'hydratation, il se

produisit très peu de décomposition, mais qu'après trois jours les résultats furent grandement affectés par la décomposition des parties déjà hydratées. D'ailleurs le chiffre final constant obtenu concorde très bien avec les chiffres correspondants obtenus dans une expérience subséquente avec l'aluminate monobasique de calcium hydraté et l'eau.

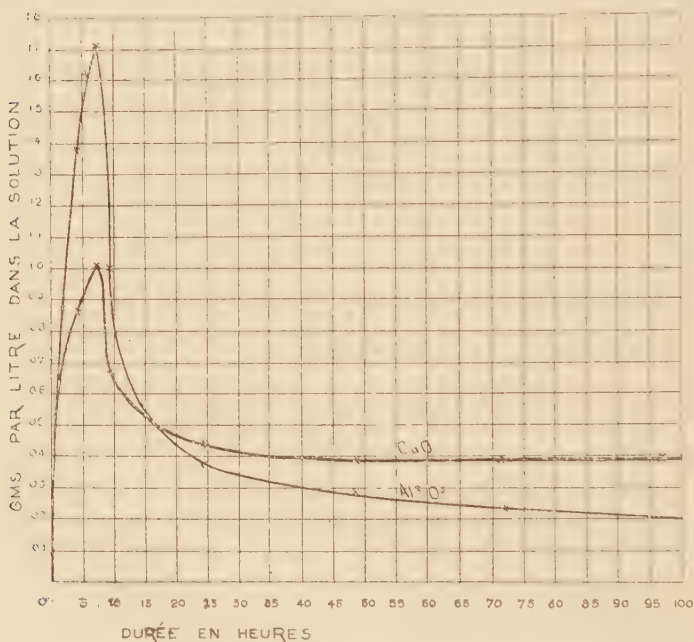
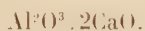


FIGURE 1

Le phénomène observé pendant les deux ou trois premiers jours est sans doute, en principe, un phénomène de supersaturation pendant la cristallisation,

phénomène qui a été observé il y a plusieurs années par M. Le Chatelier et décrit dans son ouvrage sur les mortiers hydrauliques.



L'expérience faite avec l'aluminate de cette composition a paru de beaucoup moins intéressante que la précédente, et présenta de grandes difficultés. D'abord, la poudre ne changea pas sensiblement, mais après quelques minutes elle commença à prendre une apparence cristalline. Elle était blanche, comme du lait, et ne voulait pas déposer ; elle fut filtrée avec la plus grande difficulté. Au moment où fut faite la quatrième analyse, les éléments contenus dans la bouteille apparurent comme du lait très épais et ne purent être filtrés que goutte à goutte.

Après les cinq jours suivants, quoique bien des tentatives aient été faites pour filtrer la liqueur, aucune ne réussit jusqu'à ce que l'expérience ait été continuée pendant 27 jours.

Les résultats de cette expérience sont indiqués table III.

TABLE III
 $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}$ et l'eau.

Dosages	Durée en			Grammes par litre		Temp degrés
	jours	heures	minutes	CaO	Al^2O^3	
						14,0
1			10	0,49	0,30	14,0
2			30	0,47	0,25	14,5
3		1		0,45	0,24	15,0
4		2		0,47	0,20	15,3
5		3	15	0,50	0,16	15,8
6		4	30	0,51	0,14	16,0
7		6	30	0,54	0,12	16,5
8		9		0,57	0,11	16,5
9	1			0,54	0,09	16,0
10	4			0,58	0,11	15,8
11	27			0,32	0,37	18,0

Ces chiffres, bien que paraissant être d'une exactitude un peu vague montrent cependant qu'il se produit une soudaine solution d'une portion considérable du composé. De plus, pendant les 24 heures suivantes, la quantité de chaux augmente graduellement, tandis que le contraire se produit concernant l'alumine. Les données obtenues dans la onzième analyse semblent d'abord quelque peu discordantes, mais on notera qu'elles correspondent à un rapport très voisin de celui d'une molécule d'alumine à deux molécules de chaux.

En d'autres termes, après 27 heures, le composé en solution est $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO}$. C'est pourquoi il est très probable que l'hydratation s'opère lentement, mais sans causer de décomposition et, qu'après plusieurs semaines, elle est complète et que le maximum de solubilité du composé hydraté est atteint. Les derniers chiffres sont, en fait, très approchés de ceux obtenus pour le maximum dans l'expérience faite avec le composé hydraté de la même formule.

Il est très probable que les résultats obtenus après les quatre premiers jours furent tous quelque peu affectés par la partie d'aluminate déjà hydraté, car la proportion de calcium commence à augmenter à ce point. Les résultats sont exprimés dans la courbe suivante :

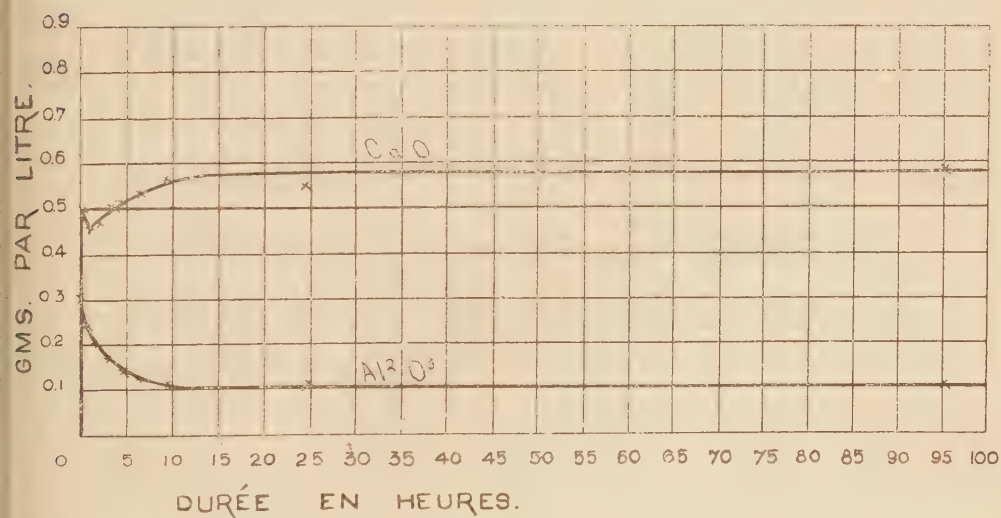


FIGURE 2.

Malheureusement les chiffres obtenus pour le calcium sont loin d'être réguliers, mais on se rappellera que l'erreur expérimentale introduite par suite de la difficulté de filtration jusqu'ici mentionnée doit avoir été considérable.

Durant le premier jour on constata dans la température une graduelle augmentation de deux degrés en tout, mais cela n'affecta probablement pas les résultats d'autant plus que la courbe pour l'alumine est entièrement régulière.



L'expérience avec l'aluminate tri-basique de calcium était, sous certains rapports, similaire de la précédente. La matière solide prit graduellement une apparence blanche et cristalline, mais en même temps de plus en plus difficile à filtrer. Au bout de cinq heures la liqueur sembla très épaisse et d'un blanc de lait et fut filtrée avec beaucoup de difficulté. Au bout de quatre jours l'aspect n'avait pas changé. Quelques gouttes de la liqueur placée sur un morceau de verre et examinées au microscope révélèrent des myriades de corps minuscules quoique apparemment cristallins ; mais trop petits pour qu'il fût possible de définir leur forme exacte.

Les résultats obtenus figurent table IV.

TABLE IV

 $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$ et l'eau.

Dosages	Durée en			Grammes par litre		Temp.
	jours	heures	minutes	CaO	Al^2O^3	
						degrés
						19,0
1			8	0,52	0,24	19,5
2			15	0,54	0,21	20,0
3			30	0,54	0,18	20,5
4		1		0,58	0,13	21,0
5		1	30	0,59	0,11	19,0
6		2	30	0,62	0,09	18,0
7		3	30	0,63	0,08	18,5
8		5		0,67	0,06	19,0
9		7		0,68	0,07	19,0
10		9		0,69	0,07	19,0
11	1			0,69	0,06	15,8
12	5	5		1,37	0,02	19,5
13	6	5		1,38	0,02	20,5
14	24			1,34	0,02	18,0
15	50			1,31	0,00	18,5

Apparemment il y a une solution très régulière de chaux, tandis qu'avec l'alumine un maximum est atteint à un moment donné, pendant les huit premières minutes, après quoi il se produit une diminution graduelle jusqu'à ce qu'il ne reste rien de la solution.

Il était possible aussi que, dans une proportion

North

3

considérable l'alcalinité fût causée par l'attaque du verre, le sodium et le potassium dissous étant dosés comme de la chaux dans l'analyse volumétrique. Pour s'assurer si cette supposition était exacte, le dernier dosage relaté à la table ci-dessus fut contrôlé par une détermination gravimétrique. Une portion de liquide surnageant dans la bouteille fut rapidement filtrée et de cette portion, 50 cc. furent employés pour la détermination volumétrique et 100 pour la gravimétrique. Les résultats calculés en grammes par litre de solution sont les suivants :

	Grammes par litre	
	volumétrique	gravimétrique
CaQ. . .	1,316	1,148
Al ² O ³ . .	0,000	0,000

Ces résultats ne concordent pas et la différence entre les deux nombres est plus grande que l'erreur due à la détermination volumétrique. On peut supposer qu'une partie de l'alcalinité provient du verre. Cependant, une seule détermination gravimétrique a été faite, et par conséquent l'auteur suppose que la détermination gravimétrique n'était pas très exacte, car une solution saturée de chaux à la température ordinaire doit en contenir davantage que la quantité constatée.

Les résultats de la table IV exprimés dans la forme de courbes sont indiqués ci-dessous (fig. 3).

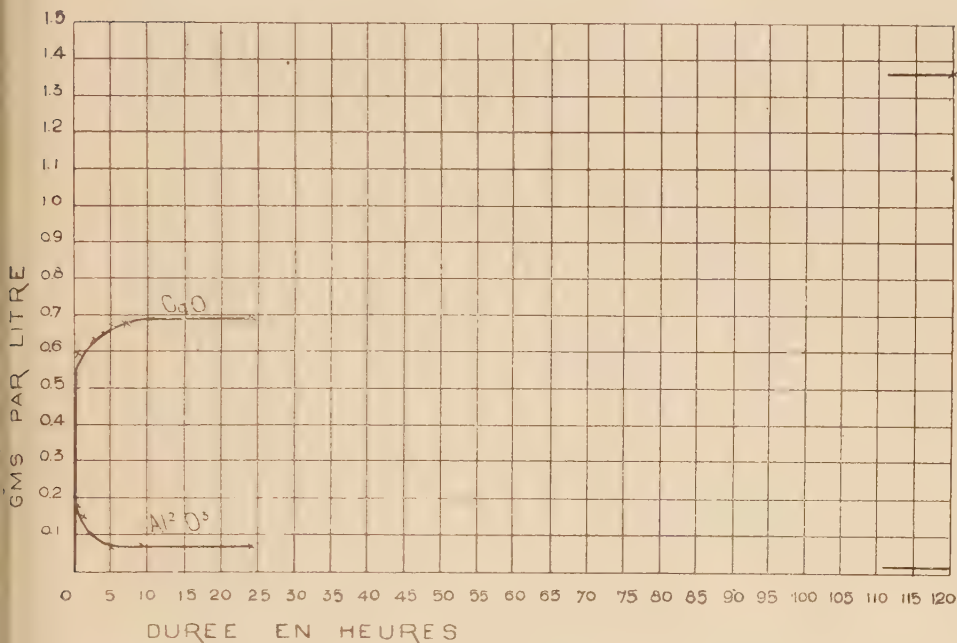


FIGURE 3.

Pendant le premier jour les courbes semblent se développer régulièrement, mais après une période de 5 jours l'alumine a presque disparu, pendant que la chaux s'est élevée à un degré de saturation. L'auteur croit cependant, que d'abord au bout de quelques heures, l'augmentation de la chaux et la diminution de l'alumine sont très graduelles jusqu'à ce que le

chiffre constant soit atteint, et que les résultats obtenus par la onzième analyse sont erronés. Apparemment il y a là plusieurs raisons de croire que cette constatation est exacte. En premier lieu, pendant le temps qui s'écoula entre la dixième et la onzième analyse, 15 heures, la bouteille ne fut pas secouée. De plus, la température descendit soudainement pendant la nuit, comme le chiffre l'indique, 15,8°, constaté le matin suivant à 9 heures 30. On peut voir par la table que ce chiffre est de 3,2° plus bas que celui relevé à la même heure le jour précédent. Néanmoins il est tout à fait possible que les chiffres figurant à la table soient exacts, et que l'élévation soudaine de la chaux et la diminution de l'alumine soient dues à une réaction secondaire résultant de l'action de l'eau sur l'aluminate déjà hydraté.

Action de l'eau bouillante sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$.

Deux autres expériences seulement ont été faites avec des aluminates anhydres, et ces expériences furent répétées avec l'aluminate tri-basique de calcium et l'eau à la température de l'ébullition. Comme on peut le voir par les expériences précédemment décrites, l'hydratation à la température ordinaire exige toujours une durée de quelques semaines, de là on avait espéré pouvoir accélérer le processus en élevant la température.

Environ 5 grammes de l'aluminate avec 500 cc. d'eau distillée furent introduits dans un ballon de 1.000 cc. de capacité et bouché, muni d'un condensateur à reflux. Une série de deux flacons laveurs contenant une forte solution de potasse caustique fut alors étroitement fixée à l'extrémité supérieure du condensateur, de manière que l'air attiré dans l'appareil pendant le refroidissement fût passé à travers la solution et ainsi débarrassé de l'acide carbonique. Une valve Bunsen fut alors appliquée au premier flacon pour permettre à l'air de s'échapper pendant que l'appareil et les éléments contenus s'échauffaient, conservant ainsi l'interne pression constante pendant toute la durée de l'expérience.

Quand une analyse devait être faite, l'ébullition était arrêtée et une portion de la liqueur bouillante était rapidement filtrée dans un petit flacon. Cette liqueur était alors refroidie, comme l'indiquent les températures indiquées aux tables, avant que la portion 50 centimètres cubes fut mesurée et titrée. Les analyses marquées d'une astérisque (*) ont été faites de cette manière ; toutes les autres ont été faites après que l'expérience fût prolongée à froid pendant plusieurs heures ou même plusieurs jours, la solution étant, par cela même, à la température ordinaire.

Les résultats obtenus au moyen de la première expérience sont indiqués à la table V.

TABLE V

 $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}$ et l'eau bouillante.

Dosage	Durée		Grammes par litre		Temp. degrés
	bouillant	froid	CaO	Al^2O^3	
1*	1 heure		0,64	0,05	18,0
2*	7 heures		0,62	0,05	20,5
3	7 »	3 jours	0,97	0,02	19,0
4	7 »	14 »	1,07	0,02	17,0

Quelques jours après que l'expérience ci-dessus eût été faite, elle fut renouvelée en employant exactement la même quantité d'éléments. De plus, l'aluminate employé, n° 2, fut pris du même échantillon que celui employé pour l'expérience précédente, de sorte qu'on pouvait espérer que les résultats seraient presque pareils à ceux indiqués à la table V. Il n'en fut pas ainsi cependant, comme on le voit par les résultats obtenus et indiqués ci-dessous à la table VI.

TABLE VI

 $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}$ et l'eau bouillante.

Dosage	Durée		Grammes par litre		Temp. degrés
	bouillant	froid	CaO	Al^2O^3	
1*	1 heure		0,78		
2*	7 heures		0,61	0,05	18,0
3	7 »	16 heures	0,92	0,02	13,0
4	14 »	16 »	0,72	0,01	14,0

Les résultats obtenus au moyen de ces deux expériences furent presque un désappointement, surtout et d'autant plus qu'ils ne concordaient pas, malgré le fait que les expériences avaient été opérées précisément de la même manière. En tout cas, ces résultats font voir clairement qu'il n'y a aucun profit à tirer de l'hydratation à la température d'ébullition.

Comparaison des résultats

En comparant les résultats obtenus dans les séries d'expériences décrites dans ce chapitre, on peut constater des rapports notables entre eux. Il est, cependant, intéressant de comparer les courbes qui peuvent être préparées en employant les chiffres pour la chaux comme « ordonnées » et ceux de l'alumine comme « abscisse », montrant ainsi la composition de la substance en solution à toutes les périodes de l'expérience.

Les figures 4, 5, et 6 présentent des courbes préparées de cette manière pour les aluminates, mono-, bi-, et tri-basiques de calcium respectivement. La ligne droite de chaque courbe représente le rapport théorique entre la chaux et l'alumine pour le composé employé.

M. Le Chatelier (*Recherches sur la Constitution des Mortiers Hydrauliques*) a trouvé que dans l'hydrata-

tion du plâtre, du ciment, etc., la masse entière passe peu à peu par un état de solution pendant lequel elle se combine avec l'eau et est subséquemment précipi-

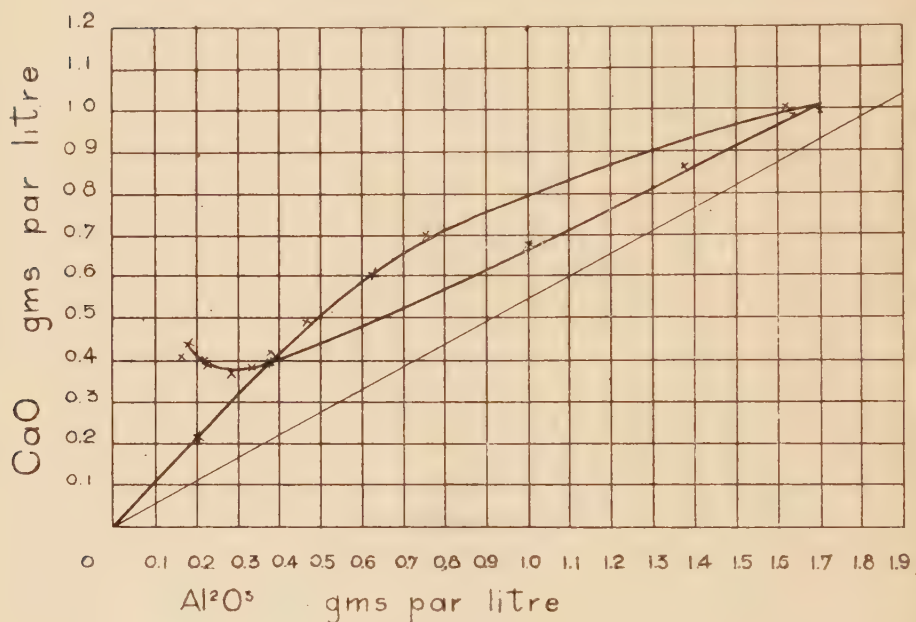


FIGURE 4.

tée. En outre, il a montré que durant cette opération un état de supersaturation existe souvent, sinon toujours.

La courbe ci-dessus pour $Al_2O_3 \cdot CaO$ (fig. 4) démontre très clairement qu'un état de supersaturation se produit pendant l'hydratation de ce composé. D'ail-

leurs on remarquera que cette courbe suit la même direction générale que la ligne représentant le rapport théorique, quoiqu'elle ne coïncide pas avec elle.

Il ressort clairement de cela que pendant le processus de l'hydratation, seulement, il se produit un peu de décomposition, comparativement, dans une faible proportion. Vers l'extrémité, cependant, la courbe s'élève en quelque sorte brusquement sur un petit espace, montrant qu'il s'est produit quelque décomposition du composé hydraté. L'auteur estime que cette décomposition résulte de l'isolement de l'alumine et de la production d'un aluminat plus riche en calcium. On peut voir très clairement les raisons de cette supposition en comparant les courbes indiquées aux figures 4 et 6. S'il s'était produit de la chaux libre les résultats finals pour l'aluminat mono-basique de calcium comme ceux pour le tri-basique composé auraient montré une solution saturée de chaux et très peu ou point d'alumine.

La figure 5 n'indique pas cet état de supersaturation pour l'aluminat bi-basique de calcium. Le composé en solution devient apparemment plus riche en chaux, mais éventuellement ceci disparaît et le chiffre constant final est atteint, tout en approchant convenablement du rapport théorique. C'est pourquoi cet aluminat, aussi, incontestablement n'est pas décomposé pendant le processus de l'hydratation.

L'aluminate tri-basique de calcium (fig. 6) pareillement, ne montre pas une période de supersaturation comparable à la première. La courbe formée est très

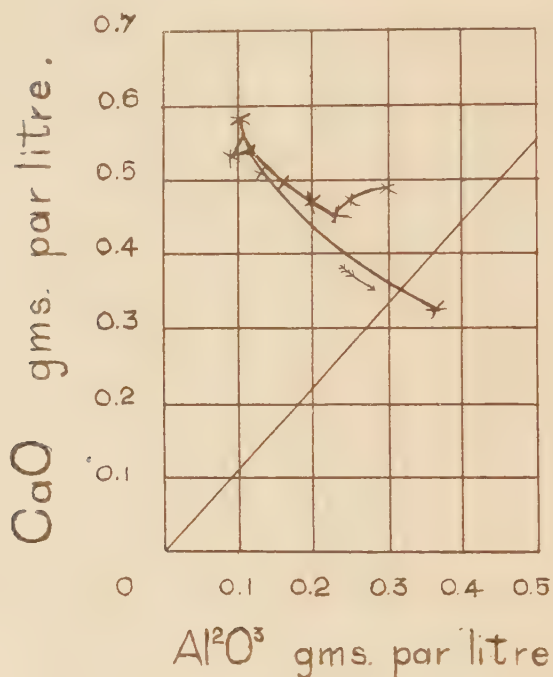


FIGURE 5.

régulière, et dès son point de départ, étroitement liée au rapport théorique, et s'élevant de plus en plus rapidement jusqu'à ce qu'une solution saturée de chaux soit obtenue, auquel point tout l'alumine a

disparu. Ceci, naturellement, ne peut s'expliquer que

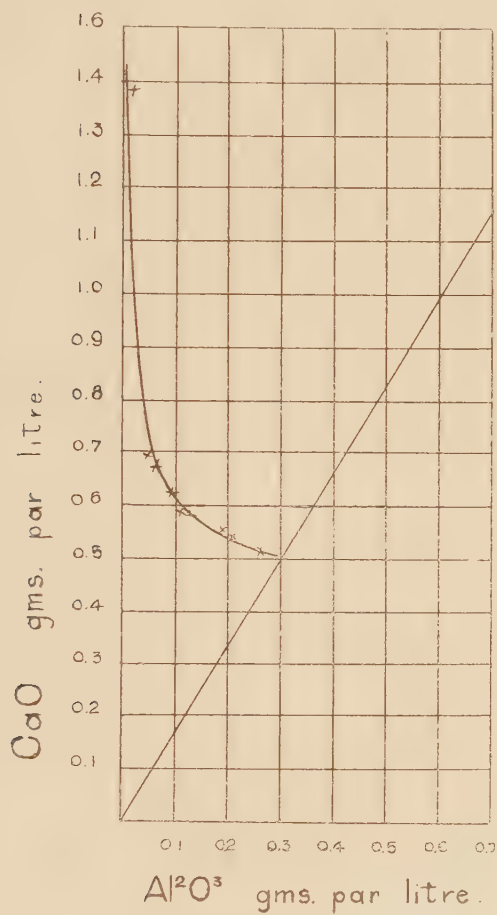


FIGURE 6.

d'une manière, c'est-à-dire, que, durant l'hydrata-

tion, la décomposition produit la séparation de la chaux.

Il est possible de faire une exception à une constatation indiquée dans un paragraphe précédent, à l'effet d'exposer que les courbes « montrent la composition de la substance en solution ». En fait, ceci est très difficile à prouver. Quoiqu'il soit facile de voir que toute l'alumine en solution doit nécessairement se trouver dans une forme combinée, d'autant plus que l'alumine isolée est insoluble, il est difficile de dire si toute la chaux est combinée, ou si une partie seulement existe à l'état d'isolement. L'expérience avec l'aluminate tri-basique de calcium fait voir clairement que la chaux ne se combine pas, par la raison que la solution ne contient pas du tout d'alumine.

Mais dans l'esprit de l'auteur, la chaux libre est entièrement exclue des expériences avec les aluminates mono et bi-basiques de calcium, d'autant plus que le chiffre constant final atteint n'indique dans aucun cas une quantité excessive de chaux. Si quelque décomposition s'était produite dans l'une ou l'autre de ces expériences, elles comporteraient, sans doute, une plus forte proportion de chaux qui pourrait exister soit sous la forme d'un composé plus riche dans ce constituant ou dans un état non combiné.

CHAPITRE II

ACTION DE L'EAU SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

Série A. — Préliminaire

Les expériences décrites dans cette série ont été les premières faites par l'auteur dans ses travaux sur les aluminates de calcium. Chacune d'elles a été faite avec 5 grammes de poudre fine d'aluminate et 1.000 centimètres cubes d'eau distillée. L'expérience a été effectuée au moyen d'un flacon à large goulot bouché à l'émeri.

L'hydratation des composés était opérée d'une manière très simple. Les aluminates en poudre étaient conservés dans l'eau pendant une durée de 4 à 6 semaines et soumis à de fréquentes agitations. De plus, pendant que les composés contenaient probablement un peu de chaux libre qui devrait être éliminée par dissolution, l'auteur jugea utile de décan-

ter la liqueur après un espace répété de quelques jours et d'y ajouter de l'eau fraîche.

Quand l'hydratation était censée complète, le composé était rapidement lavé plusieurs fois par décantation, 1.000 centimètres cubes d'eau fraîche étaient ajoutés, et les déterminations étaient faites. Au cours de l'expérience, le flacon n'était pas constamment agité, mais était vigoureusement secoué pendant quelques minutes et à de courts intervalles dans la journée. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous aux tables VII, VIII et IX.

TABLE VII

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et l'eau.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al_2O_3	
				18,5
1	1 heure	0,03	0,03	19,0
2	2 —	0,05	0,04	19,0
3	4 —	0,06	0,06	20,0
4	8 —	0,07	0,07	20,0
5	1 jour	0,09	0,08	19,5
6	2 —	0,11	0,11	20,0
7	4 —	0,11	0,13	21,0
8	6 —	0,14	0,14	23,0
9	7 —	0,15	0,14	24,0
10	8 —	0,16	0,16	25,5
11	9 —	0,16	0,17	26,5
12	10 —	0,16	0,17	23,0

TABLE VIII
 $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et l'eau.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al^2O^3	
				19,0
1	1 heure	0,07	0,07	19,5
2	2 —	0,07	0,07	19,5
3	4 —	0,08	0,08	20,0
4	8 —	0,09	0,08	20,5
5	1 jour	0,10	0,09	20,5
6	2 —	0,10	0,09	21,0
7	3 —	0,10	0,10	21,0
8	5 —	0,10	0,13	23,0
9	7 —	0,10	0,12	25,5
10	8 —	0,11	0,11	26,5
11	9 —	0,11	0,11	26,5

TABLE IX
 $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et l'eau.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al^2O^3	
				19,0
1	1 heure	0,21	0,16	19,5
2	2 —	0,24	0,18	19,5
3	4 —	0,25	0,20	20,0
4	8 —	0,28	0,25	20,5
5	1 jour	0,30	0,25	20,5
6	2 —	0,31	0,27	21,0
7	3 —	0,33	0,28	21,0
8	5 —	0,34	0,28	23,0
9	7 —	0,36	0,30	25,5
10	8 —	0,37	0,32	26,5

L'hydratation était considérée comme complète, d'autant mieux que la solution des composés progressait régulièrement, c'est-à-dire que les résultats étaient exprimés en courbes régulières et rationnelles.

Les résultats obtenus, cependant, montrent une similarité marquée des rapports de la chaux et de l'alumine ; de là, les résultats semblèrent, d'après l'auteur, jeter un doute sur la véracité du travail ; c'est pourquoi il fut décidé de les rejeter entièrement et de préparer une nouvelle série en prenant plus de soin dans l'hydratation afin d'empêcher la décomposition.

Il est possible qu'une erreur résulte du fait que la proportion d'aluminate employée dans chaque expérience était peu importante ; car, après hydratation complète, il ne resta que très peu de poudre.

Pour le moment, il ne sera rien dit de plus de ces séries, mais il sera parlé des résultats à un autre moment.

Série B. régulière

Les expériences comprises dans cette série ont été faites généralement de la même manière que celles de la série préliminaire, la méthode d'hydratation seule étant différente. Ceci fut accompli en plaçant la poudre d'aluminate, non dans l'eau pure, mais dans une

solution de chaux, parce qu'on pensait que ce traitement empêcherait la décomposition. La force des solutions de chaux employées variait pour les trois aluminates.

Comme l'aluminate tri-basique de calcium représente, sans doute, la plus grande quantité de chaux contenue dans l'aluminate, on a cru qu'il valait mieux opérer l'hydratation dans une solution saturée de chaux, laquelle empêcherait toute décomposition possible, puisque aucune nouvelle quantité de chaux ne pourrait entrer en solution. En outre, il n'y a aucun danger que le composé se combinât avec plus de chaux, car, évidemment, il contenait déjà la quantité maximum.

Quant à l'aluminate mono-basique de calcium, la force de la solution à employer n'était pas si facile à déterminer. On avait pensé que, en maintenant une partie du ciment anhydre dans l'eau pendant quelque temps, il deviendrait hydraté et que la liqueur indiquerait le maximum de décomposition. Le liquide à employer pour l'hydratation pouvait alors être fait de manière à contenir cette même quantité de chaux par litre.

Par suite, une expérience d'essai fut commencée, et au bout de deux semaines une série de déterminations fut faite, dont les résultats sont les suivants :

Durée de l'expérience	Grammes CaO par litre
14 jours	0,364
16 —	0,364
19 —	0,361
24 —	0,367

Comme ces chiffres concordent assez bien, il fut supposé que l'hydratation était complète et que le chiffre constant avait été atteint (§ ces chiffres concordent très bien avec ceux obtenus à une date récente dans l'expérience relatée table II).

Comme résultat de cette expérience d'essai, 15 gr. de poudre d'aluminate mono-basique de calcium furent mélangés avec 3 litres d'une solution de chaux contenant 0 gr. 38 par litre et laissés en hydratation.

Un essai semblable fut fait avec l'aluminate bi-basique de calcium; 5 grammes du composé en poudre furent traités avec un litre d'eau et secoués de temps à autre. Au bout d'un mois, le liquide fut décanté et de l'eau fraîche y fut ajoutée. Les déterminations suivantes furent alors faites :

Durée de l'expérience	Grammes par litre	
	CaO	Al ₂ O ₃
5 jours	0,184	0,132
20 —	0,280	0,221

Le manque de temps a empêché d'autres déterminations, mais l'hydratation fut considérée comme complète, d'autant plus que le composé avait séjourné

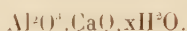
dans l'eau près de deux mois (§ en comparant les résultats ci-dessus avec le chiffre constant obtenu avec le même composé comme il est indiqué table III, on leur trouvera une notable similitude). Le litre entier de ce liquide fut alors soigneusement filtré et employé, au lieu d'une solution de chaux seule, pour hydrater 15 grammes d'aluminate bi-basique de calcium.

Les trois expériences d'hydratation ainsi préparées furent conservées pendant tout l'été, secouées de temps à autre par un des garçons du laboratoire. Quand le travail fut repris à l'automne, l'hydratation était sans aucun doute complète. Une petite partie du liquide de chaque expérience fut filtrée et analysée de manière que leurs proportions de chaux et d'alumine fussent comparées avec celles antérieures à l'addition de l'aluminate anhydre. La table suivante montre une comparaison semblable.

	Grammes par litre en solution			
	Avant		Après	
	CaO	Al ² O ³	CaO	Al ² O ³
Al ² O ³ .CaO . .	0,380	0,000	0,403	0,176
Al ² O ³ .2CaO. .	0,280	0,221	0,347	0,207
Al ² O ³ .3CaO. .	1,250	0,000	1,074	0,030

Les chiffres pour l'aluminate mono-basique de calcium indiquent qu'une faible proportion de ce composé fut dissoute. Ceux pour les composés de bi-et tri-calcium ne sont pas si faciles à expliquer. Avec les

premiers, la quantité de calcium montre une augmentation, tandis que l'alumine diminue légèrement. Les différences entre les deux composés sont, cependant, attribuées à une erreur expérimentale; de là l'auteur se croit autorisé à penser que les composés furent entièrement hydratés et qu'il ne s'est manifesté que très peu de non-décomposition. On fit alors la série suivante d'expériences.



L'aluminate mono-basique de calcium hydraté, préparé suivant la méthode précédemment décrite, est une substance d'une couleur grisâtre. D'abord, quand elle fut secouée, elle revêtit une très légère apparence cristalline qui disparut après lavage. Une fois laissée en repos, la substance se prit rapidement et ne montra nulle tendance à adhérer au fond ni aux parois du flacon. La substance fut transvasée dans un litre à large goulot, bouché à l'émeri et rapidement lavée quatre fois par décantation. 900 centimètres cubes d'eau distillée furent alors ajoutés et la détermination fut faite comme il est indiqué à la table X ci-dessous :

TABLE X
 $\text{Al}^2\text{O}^3.\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et l'eau.

Dosages	Durée en		Grammes par litre		Temp.
	jours	heures	CaO	Al^2O^3	
					— degrés
					16,0
1		1	0,18	0,15	18,0
2		2	0,21	0,20	19,0
3		4	0,24	0,22	18,0
4		8	0,28	0,23	20,5
5	1		0,29	0,23	15,5
6	4		0,34	0,21	17,0
7	7		0,35	0,20	15,0
8	48		0,39	0,19	16,5
9	55		0,38	0,18	16,0

Il est visible que la substance se dissout graduellement et régulièrement, contrairement à ce qui est indiqué à la table II pour le composé anhydre et l'eau. Un chiffre constant est atteint après six semaines environ. Les changements de la température pendant le cours de l'expérience ont atteint 5,5° et, sans doute, ont quelque peu affecté les résultats.



Ce sel présentait une apparence bien différente de celle du composé mono-basique correspondant. Le liquide surnageant était opaque et laiteux et ne voulait pas déposer. De plus les sédiments solides occu-

pant le fond apparurent en deux couches, celle inférieure était d'une couleur verdâtre et celle du dessus plus mince, d'un blanc grisâtre.

L'auteur a pensé que la couche verdâtre était le ciment hydraté et que l'autre résultait d'une certaine forme de décomposition, due peut-être à l'introduction d'acide carbonique dans le flacon. Quoi qu'il en soit, le liquide fut décanté et la matière solide restante fut lavée plusieurs fois par décantation, jusqu'à ce que la couche blanc grisâtre eût entièrement disparu.

La substance verdâtre qui restait déposa rapidement et n'adhéra pas aux parois du flacon après un temps prolongé; l'expérience fut conduite comme l'avait été la précédente et donna les résultats suivants :

TABLE XI
 $\text{Al}^3\text{O}^3.2\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et l'eau.

Dosages	Durée en		Grammes par litre		Temp. degrés
	jours	heures	CaO	Al^3O^3	
					17,0
1		1	0,16	0,15	18,0
2		2	0,16	0,15	18,5
3		4	0,17	0,17	19,0
4		8	0,19	0,19	20,0
5	1		0,21	0,19	16,0
6	3	5	0,22	0,21	15,5
7	45		0,34	0,32	16,5
8	52		0,35	0,34	16,0

Vraisemblablement ce composé est considéré comme quelque peu affecté par le contact de l'eau. La courbe décrite est suffisamment unie et régulière ; donc, aucune erreur n'avait été commise en supposant la poudre complètement hydratée. Comme avec l'aluminate mono-basique, un chiffre constant est apparemment atteint au bout de six semaines environ.



L'aluminate tri-basique de calcium hydraté était d'une couleur verdâtre quelque peu moins prononcée que celle du composé bi-basique. Laissé en repos pour pouvoir se prendre, il apparut à la surface une mince couche de matière d'un gris clair et finement divisée. Après avoir été lavée par décantation, cette couche blanche fut enlevée et le composé verdâtre restant devint d'une couleur très uniforme.

Cette expérience ainsi que celles précédemment décrites fut faite avec 900 centimètres cubes d'eau distillée dans un flacon de verre bouché. Les résultats en sont indiqués à la table XII.

TABLE XII

 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et l'eau.

Dosages	Durée en		Grammes par litre		Temp. degrés
	jours	heures	CaO	Al_2O_3	
					15,5
1		1	0,40	0,04	15,5
2		2	0,43	0,11	16,0
3		4	0,45	0,11	17,0
4		7	0,47	0,11	18,0
5	1		0,48	0,11	14,0
6	3		0,48	0,11	13,5
7	8		0,50	0,11	15,8
8	12		0,50	0,11	15,5
9	33		0,52	0,12	16,5

On distingue une différence marquée entre ces résultats et ceux obtenus pour l'aluminate tri-basique anhydre et l'eau, indiqués à la table IV (p. 33, chapitre premier). La solution s'opère graduellement en même temps pour la chaux et l'alumine. L'analyse n° 6 est sans doute trop basse, et cela peut être dû à la cause suivante, entre les n°s 5 et 6, survint un dimanche, pendant lequel le flacon ne fut pas secoué. De plus, il s'était produit un abaissement soudain de la température juste en même temps.

On devait naturellement penser que, si la décomposition résultait du fait que les aluminates hydratés sont traités avec l'eau, un des produits formés doit

provenir des aluminates contenant moins de chaux; en d'autres termes, cet aluminat de calcium tri-basique doit donner le composé bi-basique, pour que celui-ci, à son tour, donne le composé mono-basique, etc. C'est pourquoi il était tout à fait possible que quelques produits de décomposition fussent présents dans chaque expérience. Suivant le conseil de M. Le Chatelier, je préparai une nouvelle série d'expériences, dans laquelle je fis usage de mélanges de deux aluminates d'étroits rapports ayant ainsi quelque quantité de chaque phase en présence.

Série C. — Mélanges

Les aluminates hydratés employés pour ces expériences provenaient de ceux de la précédente série d'expériences. Comme ces aluminates étaient en faible quantité, et de plus, devaient être divisés, de manière que deux expériences pussent être faites, il fut difficile d'établir beaucoup de déterminations.

Les expériences figurant aux tables XIII et XIV font exception à cet énoncé, d'autant plus que l'aluminat hydraté fut employé et non la liqueur. L'alumine libre employée était cristalline et préparée par la décomposition aqueuse de l'aluminat de sodium suivant la manière décrite par Russ (Extrait : *Bull. Chim. Soc.*, 34, 1160). La chaux était préparée par la calcination du carbonate de calcium pur.

Les résultats obtenus dans cette série figurent aux tables suivantes :

TABLE XIII

$\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$. — Solution saturée de chaux.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al^2O^3	
1	1 heure	0,66	0,11	19,0
2	4 —	0,62	0,11	21,0
3	8 —	0,62	0,11	21,0
4	1 jour	0,61	0,10	19,0
5	2 —	0,60	0,10	18,5
6	7 —	0,61	0,10	15,0

TABLE XIV

$\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$. — $\text{Ca}(\text{OH})^2$.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al^2O^3	
1	1 heure	1,28	0,05	18,0
2	7 —	1,26	0,04	20,0

TABLE XV

$\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et liqueur. — $\text{Al}^2\text{O}^3.\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et liqueur.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al^2O^3	
1	5 minutes	0,35	0,25	16,0
2	10 —	0,34	0,24	16,3
3	45 —	0,34	0,23	17,5
4	1 heure	0,33	0,23	18,5
5	2 —	0,34	0,22	18,6
6	6 jours	0,37	0,20	16,0

TABLE XVI

 $\text{Al}^2\text{O}^3.\text{CaO}.x\text{H}^2\text{O}$ et liqueur — $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$.

Dosages	Durée	Grammes par litre		Temp. degrés
		CaO	Al^2O^3	
1	6 heures	0,25	0,17	19,0
2	1 jour	0,36	0,17	16,0
3	7 —	0,40	0,18	18,5

Comparaison des résultats

En comparant les résultats obtenus dans les trois séries d'expériences décrites dans ce chapitre, on remarque quelques notables différences et par contre quelques similarités. Ainsi qu'il est mentionné plus haut, les résultats des trois expériences préliminaires (série A, voir tables VII, VIII et IX) montrent le calcium et l'alumine en présence, dans le rapport de 112 parties par poids de calcium et de 102 parties d'alumine, ou exprimés moléculairement, 2CaO à $1\text{Al}^2\text{O}^3$. Apparemment dans chacune de ces expériences le composé en solution était de l'aluminate bi-basique.

La série B indique des résultats différents pour les aluminates également différents, comme on pouvait s'y attendre. La première expérience avec l'aluminate mono-basique et l'eau (voir table X) donne un chiffre constant qui est très approchant de celui obtenu pour le composé anhydre et l'eau (comparez avec la table II, p. 26). Cette première expérience montre clairement

qu'une certaine décomposition a eu lieu, car la quantité de chaux est beaucoup plus forte que celle d'alumine.

Les résultats obtenus dans la seconde expérience de la série B (table XI) sont vraiment intéressants. Ils font savoir que, quand l'aluminate bi-basique est traité avec l'eau, la chaux et l'alumine en solution présentent toujours à peu près le même rapport, 2CaO à $1\text{ Al}_2\text{O}_3$, c'est-à-dire que la solution s'opère sans décomposition.

L'expérience avec l'aluminate tri-basique hydrate (table XII) produit des résultats qui montrent un excès considérable de chaux; toutefois ils sont de beaucoup différents de ceux obtenus avec le composé anhydre et l'eau (comparez avec table IV, p. 33). Il n'est pas douteux que le composé hydraté subit quelque décomposition quand il est traité avec l'eau, mais le degré de décomposition est beaucoup moindre qu'avec l'aluminate anhydre.

Les résultats obtenus dans la série C ne sont pas très remarquables. L'expérience relatée, table XIII, amène un chiffre constant qui n'est que la moyenne des chiffres constants pour les deux constituants. De même, la table XV montre simplement une moyenne des chiffres constants pour les aluminates mono- et bi-basiques hydratés.

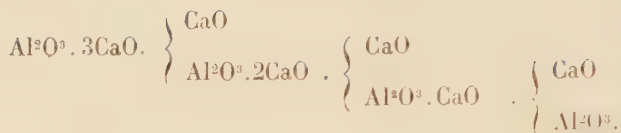
La table XIV, cependant, indique des résultats pour le système aluminate tri basique hydraté et chaux.

lesquels sont pratiquement identiques à ceux obtenus pour le composé anhydre et l'eau (comparez avec table IV, page 33), ce qui est une sorte de preuve que dans cette expérience aussi, la chaux était présente comme une phase solide. La table XVI montre clairement que le chiffre constant obtenu pour l'aluminate mono-basique n'est pas du tout affecté par la présence de l'alumine cristallisée. Mais cela pouvait être admis en raison de l'insolubilité de l'alumine cristallisée.

En comparant les résultats obtenus jusqu'ici et figurant dans les chapitres I et II, l'auteur a la confiance que les composés employés pour l'expérience de la série B étaient les vrais aluminates, entièrement hydratés, et que les résultats de la dite série B sont les résultats réels pour l'action de l'eau sur ces composés.

Nature de la décomposition

En entreprenant cette étude de la décomposition des aluminates de calcium, l'auteur avait l'opinion que si quelque décomposition a lieu, elle doit procéder régulièrement avec la formation ultime de chaux libre, d'une part, d'alumine d'autre part. En d'autres termes, il était supposé que la décomposition procéderait en quelque sorte comme elle est indiquée par les données suivantes :



Il était aussi admis que les chiffres constants (matière soluble) obtenus pour chaque expérience, s'ils étaient exprimés dans la forme d'une courbe, montreraient un changement graduel du composé mono-basique en chaux pure. Une telle courbe ne pouvait pas cependant être tracée au-dessous du point pour le composé mono-basique, d'autant plus qu'il n'y a pas d'aluminate contenant moins de chaux. En outre, l'alumine libre étant insoluble, ne figure pas dans la matière soluble.

La figure 7 montre une courbe qui a été faite en employant les divers résultats obtenus des précédentes expériences des deux chapitres I et II. Les lignes droites représentent les rapports théoriques pour les trois aluminates.

Les rapports obtenus de cette manière sont quelque peu frappants. On remarquera que les chiffres pour les diverses expériences avec les aluminates mono- et tri-basiques seuls définissent la courbe, et que ceux pour le composé bi-basique ne tombent pas sur la ligne. Si ce composé mentionné le dernier avait souffert une décomposition dans le sens auquel l'auteur s'attendait, il occuperait sur la courbe une place entre les deux autres. Mais tel n'est pas le

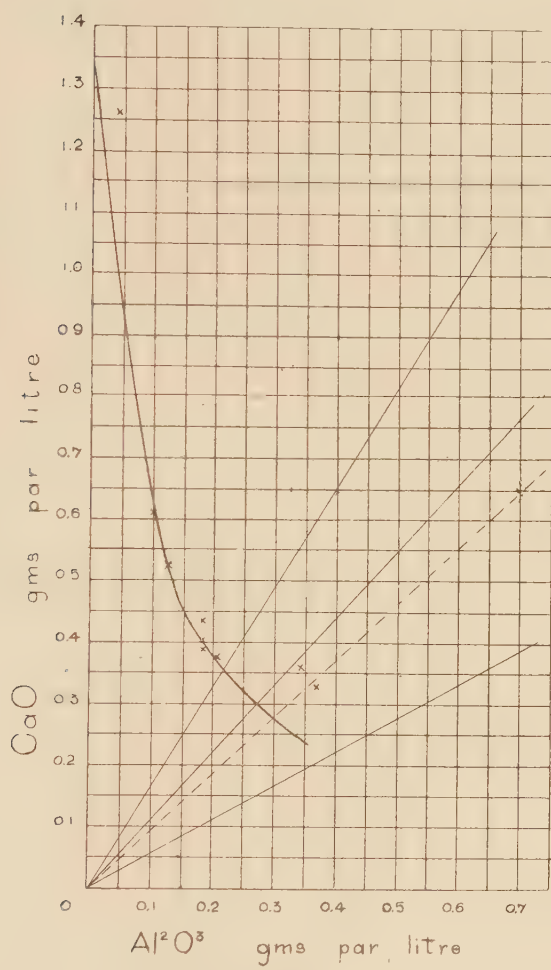


FIGURE 7.

cas. C'est pourquoi l'aluminate bi-basique de calcium est une exception à la théorie de décomposition exprimée plus haut.

Jusqu'ici il a été démontré dans plusieurs expériences avec ce composé, que la matière entrant en solution a toujours à peu près la même composition relative (tables III, VIII et XI) que la substance originale. Ceci considéré, l'auteur conclut que l'aluminate bi-basique de calcium est légèrement et lentement soluble dans l'eau, mais qu'il ne subit pas de décomposition quand il est traité avec l'eau.

Des expériences avec les aluminates mono- et tri-basiques anhydres (tables II et IV) ainsi que de celles avec les composés hydratés (tables X et XII), il ressort évidemment que l'action de l'eau sur ces aluminates se manifeste en un certain degré de décomposition, car la matière se mettant en solution n'a pas la même composition que le composé original. C'est pourquoi, il reste à montrer de quelle manière se fait actuellement cette décomposition.

Dans la série préliminaire A décrite dans ce chapitre, les diverses expériences furent conduites avec une quantité restreinte de composé ; et pendant l'hydratation, la solution en résultant fut fréquemment décantée et remplacée par de l'eau pure, un tel traitement offrait naturellement, les plus favorables conditions de décomposition. Ainsi qu'il a été indiqué, les résultats obtenus de ces trois expériences

sont très différents de ceux obtenus pour les aluminates supposés les mêmes dans la série B.

En outre, ces résultats sont dignes de remarque, d'autant plus que, comme dans toutes les trois expériences, la matière soluble contenait de la chaux et de l'alumine dans le rapport de 2 à 1 molécule. C'est-à-dire que dans toutes les trois expériences le composé se mettant en solution est le même, et est, en d'autres termes, l'aluminate bi-basique de calcium.

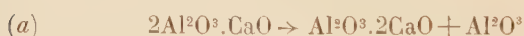
En considérant ces résultats obtenus dans la série A, et les comparant avec les résultats obtenus d'autres expériences avec le composé bi-basique, l'auteur fut conduit à croire que la décomposition aqueuse des deux aluminates, l'un mono-basique et l'autre tri-basique de calcium, produit finalement la formation du composé bi-basique.

Il n'est probablement pas nécessaire de mentionner que les expériences décrites dans la série A furent faites en double et qu'elles donnèrent des résultats aussi exacts que le permettent les méthodes employées.

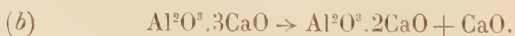
CHAPITRE III

EFFETS DES FRÉQUENTS CHANGEMENTS D'EAU

Les expériences de cette série ont été faites en vue de prouver d'une manière concluante l'exactitude de la conclusion formulée par l'auteur au sujet du précédent travail, à savoir que les aluminates mono-basique et tri-basique de calcium sont décomposés par l'eau avec formation du composé bi-basique de calcium. Si cette conclusion est correcte, la décomposition procède probablement selon les équations suivantes :



et

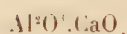


Si ces équations représentent exactement la décomposition — et l'auteur a toute raison de croire qu'il en est ainsi — il va de soi que la preuve est très simple.

La décomposition compète de l'aluminate monobasique de calcium (*a*) pourrait être produite en soumettant fréquemment le composé à l'action de l'eau fraîche. Comme la décomposition progresserait de jour en jour, l'alumine se précipiterait et l'aluminate bi-basique de calcium formé serait dissous et séparé graduellement. Il était à penser que, à la suite de nombreux lavages, le dernier composé tout entier serait déplacé, laissant ainsi l'alumine pur comme matière solide dans le flacon.

Avec le composé tri-basique de calcium, un traitement un peu différent serait nécessaire. Comme la décomposition serait produite par de fréquents changements d'eau, la chaux libre (*b*) serait graduellement éloignée du siège de réaction. Si le déplacement de toute la chaux libre se produisait de cette manière, l'eau fraîche ajoutée jour par jour ne dissoudrait que de petites quantités d'aluminate bi-basique de calcium, lequel, ainsi qu'il a été démontré, est quelque peu soluble. C'est pourquoi, si un tel point était atteint, l'analyse de la matière restante montrerait que le composé consiste en aluminate bi-basique.

La matière employée dans ces expériences était celle restante des précédentes expériences avec les composés anhydres et l'eau (chapitre I). Elle était restée longtemps en contact avec l'eau et était naturellement entièrement hydratée.



L'aluminate hydraté fut entièrement lavé par la décantation avant que les déterminations fussent faites. Il fut alors traité avec l'eau et agité continuellement toute la journée. Le jour suivant, la liqueur fut décantée et analysée, et de l'eau distillée fraîche y fut ajoutée. De l'eau fraîche fut ajoutée de cette manière presque chaque jour, et le flacon fut continuellement agité afin de hâter la solution.

Le résultat obtenu par cette expérience est mentionné à la table XVII. Evidemment la matière employée avait été décomposée à un degré considérable avant que l'expérience eût été commencée, car la première analyse montra 0 gr. 252 de CaO à 0 gr. 193 de Al^2O^3 , rapport fort approchant de celui de l'aluminate bibasique de calcium.

TABLE XVII

 $\text{Al}^2\text{O}^3.\text{CaO}$, l'eau.

Dates	Grammes par litre		Remarques
	CaO	Al^2O^3	
Janvier 20	0,25	0,19	D'eau fraîche
— 21	0,20	0,19	—
— 22	0,16	0,16	—
— 23	0,15	0,14	Pas d'eau fraîche
— 26	0,16	0,14	D'eau fraîche
— 27	0,10	0,09	—

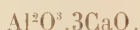
Dates	Grammes par litre		Remarques
	CaO	Al ² O ³	
— 28	0,04	0,04	D'eau fraîche
— 29	0,02	0,02	—
— 30	0,02	0,02	—
Février 1 ^{er}	0,01	0,02	—
— 5	0,01	0,01	Pas d'eau fraîche
— 8	»	»	D'eau fraîche
— 24	0,01	0,02	Pas d'eau fraîche
Avril 26	0,01	0,02	—

Les résultats sont assez exacts pour montrer clairement que la matière soluble séparée jour par jour avait toujours la composition $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO}$.

La diminution graduelle de la quantité de matière entrant en solution est considérée comme due au fait que, à mesure que l'expérience avançait, la matière soluble, l'aluminate bi-basique de calcium diminuait de plus en plus dans le flacon, et que cette matière soluble était probablement en quelque sorte préservée de l'action de l'eau, par l'excès de l'alumine précipitée, qui paraissait presque gélatineuse.

La dernière analyse de matière soluble fut faite le 26 avril, ainsi qu'il est dit ci-dessus. La matière insoluble restante fut alors lavée plusieurs fois par décantation, après quoi elle fut jetée dans un filtre et lavée à l'eau chaude. Elle fut alors analysée qualitativement et il fut reconnu qu'elle était presque entièrement composée d'alumine. Elle contenait, cependant, une trace de calcium qui s'était présenté soit comme

aluminate non décomposé ou comme carbonate de calcium précipité par l'acide carbonique de l'air. L'auteur est d'avis que cela est dû à l'aluminate non décomposé préservé de l'action de l'eau par l'alumine précipitée. Il considère que l'aluminate mono-basique de calcium est décomposé par l'eau selon la réaction α indiquée page 66.



Cette expérience fut conduite de la même manière que celle qui vient d'être décrite, la matière employée étant plusieurs fois lavée par décantation avant qu'aucune détermination n'ait été faite. Le nombre de déterminations faites, cependant, était considérablement plus petit, à cause du temps limité dont on pouvait disposer.

Les résultats obtenus sont indiqués à la table XVIII ci-dessous :

TABLE XVIII
 $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}$, l'eau.

Dates	Grammes par litre		Remarques
	CaO	Al^2O^3	
Janvier 10	»	»	D'eau fraîche
— 28	0,38	0,33	—
— 30	0,17	0,12	—
Février 1 ^{er}	0,15	0,10	Pas d'eau fraîche
— 5	0,21	0,17	—
— 8	»	»	D'eau fraîche
— 24	0,22	0,17	Pas d'eau fraîche
Avril 26	0,27	0,20	D'eau fraîche

Les résultats ne fournissent pas la preuve de la théorie de l'auteur en ce sens que la décomposition est évidemment incomplète. Cependant, le rapport de la chaux et de l'alumine n'est pas loin de celui exigé pour l'aluminate bi-basique de calcium, de là l'auteur croit que la plus grande partie de l'aluminate tri-basique fut décomposée au moment où la dernière détermination était faite. Incontestablement la décomposition s'opéra beaucoup plus lentement dans cette expérience que dans la précédente, probablement par le fait que l'eau avait été employée dans une proportion considérablement moindre et que l'eau fraîche avait été plus rarement ajoutée.

Considérant les résultats donnés plus haut et ceux obtenus pour l'aluminate tri-basique de calcium dans la série préliminaire chapitre I (table IX), l'auteur croit fermement que, au cas où l'expérience aurait été indéfiniment continuée, l'excès de chaux aurait été éventuellement éliminé complètement, et que l'aluminate bi-basique seul serait resté.

CONCLUSIONS

Comme conclusion, l'auteur désire indiquer que les recherches décrites ont été effectuées avec autant de soin que possible. Néanmoins, il est très probable que leurs résultats furent plus ou moins influencés par divers facteurs, parmi lesquels il considère comme les plus importants l'action de l'acide carbonique de l'atmosphère, et la difficulté de faire des analyses exactes de calcium et d'alumine au moyen des méthodes volumétriques.

Toutefois, l'auteur a pris toutes les précautions pour réduire au minimum les erreurs possibles; et il croit avoir accompli ce devoir dans la mesure la plus étendue, car les expériences faites en double ont produit des résultats qui, bien que n'étant pas exactement les mêmes, ne diffèrent pas grandement.

Tout bien considéré, l'auteur exprime la conviction qu'il est tout à fait dans le vrai en tirant de son travail, les conclusions suivantes :

1. L'aluminate mono-basique de calcium, Al^2O^3 . CaO , est décomposé par l'action de l'eau avec la formation d'aluminate bi-basique de calcium et la précipitation simultanée de l'alumine ;

2. L'aluminate tri-basique de calcium est décomposé par l'action de l'eau, les produits étant l'aluminate bi-basique de calcium et la chaux libre ;

3. L'aluminate bi-basique de calcium n'est pas décomposé par l'eau, mais est légèrement soluble sans décomposition ;

4. L'aluminate bi-basique de calcium est le seul aluminate de calcium qui soit stable en présence de l'eau.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
HISTORIQUE.	4

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION DE LA MATIÈRE.	15
CHAPITRE PREMIER. — Action de l'eau sur les alu-	
minates anhydres	24
Al ² O ³ .CaO et l'eau.	25
Al ² O ³ .2CaO et l'eau	29
Al ² O ³ .3CaO et l'eau	32
Al ² O ³ .3CaO et l'eau bouillante	36
Comparaison des résultats	39
CHAPITRE II. — Action de l'eau sur les aluminates de	
calcium hydratés	45
Série « A », préliminaire.	45
Série « B », régulière.	48
Al ² O ³ .CaO.xH ² O et l'eau	52
Al ² O ³ .2CaO.xH ² O et l'eau	53
Al ² O ³ .3CaO.xH ² O et l'eau	55

Série « C », mélanges.	57
Comparaison des résultats	59
Nature de la décomposition	61
CHAPITRE III. — Effet des fréquents changements d'eau.	66
Al^2O^3 .CaO et l'eau.	68
Al^2O^3 .3CaO et l'eau	70
CONCLUSIONS	72

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude sur la constitution des aluminates de chaux anhydres et de leurs propriétés physiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 juin 1909.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

